

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
007106001 **Image available**

WPI Acc No: 1987-105998/198715

XRAM Acc No: C89-064277

XRPX Acc No: N89-110878

Semiconductor device mfr. - by forming semiconductor including hydrogen and halogen on the substrate and adding fluorine NoAbstract Dwg 1/5

Patent Assignee: HANDOTAI ENERGY KENKYUSHO KK (SEME); SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62054422	A	19870310	JP 85175194	A	19850808	198715 B
✓US 4826711	A	19890502	US 86895028	A	19860808	198920
JP 2660243	B2	19971008	JP 85175194	A	19850808	199745

Priority Applications (No Type Date): JP 85175194 A 19850808

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 62054422 A 8

JP 2660243 B2 6 H01L-021/205. Previous Publ. patent JP 62054422

Abstract (Basic): JP 62054422 A

A semiconductor device mfg. method comprises forming a non-single crystal semiconductor layer on a substrate (10) by CVD, evacuating the CVD chamber (11) while the device remains inside, and terminating the dangling bonds on the semiconductor surfaces with fluorine by exposure to highly purified F2 gas.

Also claimed is the method specifying the input of the reactive gas for CVD, exhausting is after CVD and thereafter introducing a fluoride gas.

USE/ADVANTAGE - The method gives semiconductors which do not show the Staebler-Wronski effect of decreased conductivity under photoannealing in air, an effect which is particularly undesirable in solar cells. Instead the materials exhibit the SEL (state excited by light) effect. The semiconductors are thermally and optically stable, and dangling bonds are unlikely. (First major country equivalent to J62054422-A)

Title Terms: SEMICONDUCTOR; DEVICE; MANUFACTURE; FORMING; SEMICONDUCTOR; HYDROGEN; HALOGEN; SUBSTRATE; ADD; FLUORINE; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; U11

International Patent Class (Main): H01L-021/205

International Patent Class (Additional): C23C-016/00; C23C-016/24;

H01L-021/20; H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.
02137522

MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUB. NO.: **62-054422** [JP 62054422 A]

PUBLISHED: March 10, 1987 (19870310)

INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI

SUZUKI KUNIO

NAGAYAMA SUSUMU

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 60-175194 [JP 85175194]

FILED: August 08, 1985 (19850808)

INTL CLASS: [4] H01L-021/205; H01L-031/04

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors)

JOURNAL: Section: E, Section No. 530, Vol. 11, No. 244, Pg. 24, August 08, 1987 (19870808)

ABSTRACT

PURPOSE: To assure the high reliability by a method wherein a semiconductor containing hydrogen or halogen element is formed on a substrate and then fluorine is doped to the surface or inside of the semiconductor without bringing the semiconductor into contact with atmosphere.

CONSTITUTION: A semiconductor material containing hydrogen or halogen element is formed and then fluorine is doped to the surface or inside of semiconductor in no-oxygen atmosphere. Thus Stabler Wronskian effect showing metastable state peculiar to an amorphous semiconductor can be prevented from happening since the hydrogen on the surface apparently existing on the inner surface of semiconductor due to void etc. can be substituted with fluorine for stabilization by doping fluorine without bringing the semiconductor into contact with atmosphere. Besides, the coupling of Si-H, Si-O can be substituted with the coupling of Si-F for stabilization to prevent any residual stress, void as well as any damage to P-I, N-I and P-N junctions from happening.

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-54422

⑤Int.Cl.⁴
H 01 L 21/205
31/04

識別記号

府内整理番号

7739-5F
6851-5F

⑥公開 昭和62年(1987)3月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑦発明の名称 半導体装置作製方法

⑧特 願 昭60-175194

⑨出 願 昭60(1985)8月8日

⑩発明者 山崎 舜平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑪発明者 鈴木 邦夫 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑫発明者 永山 進 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑬出願人 株式会社 半導体エネルギー研究所 厚木市長谷398番地

明細書

1. 発明の名称

半導体装置作製方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に水素またはハロゲン元素を含む半導体を形成する工程と、該工程の後、前記半導体中または表面に弗素を添加することを特徴とした半導体装置作製方法。
2. 特許請求の範囲第1項において、弗素の添加を半導体被膜を形成した後該被膜を大気に触れさせることなく、弗化物気体を含みかつ酸素を含まない、または十分含まない雰囲気にして保持し、さらにまたは、該雰囲気中で光または熱アニールを行うことを特徴とする半導体装置作製方法。
3. 特許請求の範囲第2項において、酸素を含まないまたは十分含まない雰囲気とは99%以上の純度の弗素または該気体に99.99%以上の純度のアルゴン、ヘリューム、クリプトン、キセノンを含む気体雰囲気よりなることを特

徴とする半導体装置作製方法。

4. 特許請求の範囲第1項において、半導体被膜は最低濃度領域において、酸素及び窒素の不純物濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ またはそれ以下しか添加されていないことを特徴とする半導体装置測定方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水素またはハロゲン元素を含む半導体材料を形成する工程と、この工程の後この半導体表面または半導体中（以下単に半導体中という）に非酸素雰囲気にて弗素を添加することによりステップ・ロンスキ効果を消滅せしめることにより高信頼性特性を得ることに関する。

本発明は、光照射により光起電力を発生する活性半導体層である真性または実質的に真性（PまたはN型用不純物を $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の濃度に人为的に混入させた、またはバックグラウンドレベルで混入した）半導体に対し、この半導体を大気に触れさせることなく酸素を含まないまたは十分含まない雰囲気にして保持し、またはこの雰囲

気で熱アニールまたは光アニールを行うことにより、弗素を半導体中に添加することを目的としている。

本発明は、かかる目的のため、基板上にプラズマCVD法、光CVD法または光プラズマCVD法により水素またはハロゲン元素を含む半導体を500℃以下の温度、一般には150～300℃の減圧下にて形成する。

特に、この活性半導体層である1層において、その酸素の不純物をその界面または表面近傍にてより少ない含有率とすることにより、1層に存在するこれら不純物濃度を低くすることを目的とする。そして表面付近で高い不純物濃度となるいわゆるU型分布となることを防ぐものである。特に酸素であってもSi-O-SiまたはSi-N-Siの結合を有していない吸着性の酸素原子または分子を除去することを目的としている。そして半導体中に存在する最低濃度領域における酸素の濃度(SIMSで測定した場合における最低濃度)を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下にまで下げるこ

より、水素またはハロゲン元素が添加された非単結晶半導体(以下単に半導体という)例えばシリコン半導体中の再結合中心の密度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ より $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは概略 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度にまで下げるとするものである。

しかし、従来、かかる半導体内部のみが高純度になった半導体を大気中に取り出し光照射を行うと、電気伝導度が劣化し、また熱アニールにより電気伝導度が回復するいわゆるステプラ・ロンスキ効果が観察されてしまう。

他方、本発明人はかかる高純度の半導体を形成した後この半導体を大気に触れさせることなく超真空雰囲気に保持し、この真空中で光照射、熱アニールを行うとこのいずれに対しても電気伝導度が漸減するいわゆるSEL(State Excitation by Light)効果を観察した。

この結果、従来より知られているステプラ・ロンスキ効果は半導体を形成した後大気にふれさせることにより初めて観察されるものであって、その要因は大気特に酸素が半導体中に含浸していっ

てしまうためであることが判明した。かかるSEL効果およびその対策として、形成された半導体を酸素を含まない雰囲気で大気圧にまで戻すことに関しては、本発明人の出願になる特許願(特願昭60-120881、昭和60年6月3日出願)に示されている。

本発明はかかる本発明人が発見したSEL効果を消滅すべく酸素が含浸し結合または吸着し得る部分(特に表面または内部表面)に対し弗素を予め添加し、その後大気にこの半導体を触れさせても、その際含浸してくる酸素が半導体表面に吸着または反応しないようにし、結果として再結合中心の増加がおきないようにしたものである。

以下に図面に従って示す。

第1図は本発明の半導体装置の作製に用いられた製造装置の概要を示す。

第1図は本発明に用いられた超高真空装置(UHV装置)のブロックダイヤグラム図を示す。

基板(10')は、第1の予備室(1)の中にあるヒータ(図面では(12'))に示してある)の下側に配設する。この基板は予め一対の電気伝導度の測

定用電極(第2図(24),(24')に示す)を有している。この電極には、電気特性を測定せんとする際には被膜形成後外部よりの一対のプローブ(17),(17')を移動させ接触させることができ(第2図参照)、半導体被膜形成後この被膜を大気に触れさせることなく、光照射(20)の有無により光伝導度と暗伝導度との測定を可能とする即ち真空中でIN SITUの条件下での評価を可能としている。

基板(10')の挿入、脱着用の第1の予備室(1)とこの予備室にゲイト弁(3)により連結された第2の予備室(2)とを有する。この第2の予備室は第2のゲート弁(5)によりクライオポンプ(6)と分離され、第3のゲート弁(7)によりターボ分子ポンプ(8)とも分離されている。そして、基板(10')とヒータ(12')とを第1の予備室に挿着後ゲート弁(3),(7)を開、ゲート弁(5),(4)を閉とし、ターボ分子ポンプ(8)にて第1、第2の予備室を真空引きする。さらに 10^{-6} torr 以下とした後、基板(10')およびヒータ(12')を第1の予備室(1)より移動機構(19)を用い第2の予備室に移し、ゲ

イト弁(3)を閉とする。そしてゲイト弁(5)を開、ゲイト弁(7)を閉とし、クライオポンプにて 10^{-10} torrのオーダにまで真空引きをする。

さらに第4のゲイト弁(4)を開とし、ここをへて反応室(11)に基板(10)、ヒータ(12)を移動機構(19')を用いて移設する。そして反応室(11)もクライオポンプ(6)にて $10^{-9} \sim 10^{-10}$ torrの背圧とする。さらにゲイト弁(4)を閉とする。図面では反応室(11)に基板(10)およびヒータ(12)が配設された状態を示す。反応室(11)には高周波電源(13)より一対の電極(14)、(15)間にプラズマ放電を成さし得る。このプラズマCVD法以外に紫外光、エキシマレーザ光を窓(16)より入射して光CVD法またはこれと高周波エネルギーとを加える光プラズマCVD法により半導体被膜を形成してもよい。

反応性気体はドーピング系(21)より加えられ、プラズマCVD中の不要物は他のターボ分子ポンプ(9)により圧力をコントロールバルブ(22)により制御させつつ排気される。

反応炉内の圧力はコントロールバルブ(22)によ

り $0.001 \sim 10$ torr代表的には $0.05 \sim 0.1$ torrに制御した。高周波エネルギーを(13)より加え(13.56MHz出力10W)プラズマCVD法により非単結晶半導体被膜、ここでは水素の添加されたアモルファスシリコン膜を形成した。かくして基板上に0.6 μの厚さにPまたはN型の不純物の添加のない非単結晶半導体を500 °C以下の温度例えば250 °Cによって形成した。

反応性気体及びキャリアガスは、酸素、水の不純物を0.1PPM以下好ましくは1PPBにまで下げた高純度とし(21)より導入させた。また、珪素膜を形成させようとする場合、超高純度に液化精製した珪化物気体であるシランを用いた。光電変換装置を構成する場合はこのドーピング系数を増し、P型用不純物であるジボランをシランにより500 ~ 5000PPMに希釈させて(21')より導入すればよい。また、N型不純物であるフォスヒンをシランにより5000PPMに希釈して(21'')より導入すればよい。

かくして、反応室にて半導体被膜を形成した後、反応性気体の供給を中止して、ターボ分子ポンプ

(9)により反応室内の不要物を除去した。

さらに本発明においては、純度99%以上の超高純度の弗素(F₂)をドーピング系(21)より導入した。

即ち、弗素(融点-223°C, 沸点-187°C)を容器内に液体窒素(沸点-195.8°C)により冷却し液化する。そして液体状態の弗素をこの容器を減圧下とすることにより氣化せしめて超高純度弗素とした。このため、この弗素中の不純物特に酸化物の水素は十分除去され、露点は-60 °C以下となり、実質的に99.99%以上になっているものと推定される。

この反応系(11)の内壁は、半導体膜の形成に伴い、半導体膜がコーティングされており、弗素気体よりみて半導体の壁となっているため導入された弗素は反応容器等と反応することを防ぐことができる。また導入された弗素は半導体中で存在する表面および空穴より内部に浸透し、そこで形成されているSi-Hと置換してSi-Fの結合を作る。

そして酸化物とは反応して酸素を除去する。このFは電気陰性度が4.0であり、酸素の3.5より

大きなため、Si-Fの結合が形成されるとこの後酸素がその近傍にできても酸素と置換せず安定状態を保ことが期待できる。

この弗素添加の際、(16)の窓よりエキシマレーザ光を照射して弗素の活性度を高めることは有効である。さらに形成された基板(10)上の半導体内に十分含浸しその結合が安定に存在するよう弗素の添加の際熱アニール(100~400 °C)を行うことは有効である。かくの如くにして半導体中に弗素を添加した。

この後この反応を真空引きをターボ分子ポンプ(9)により行った。さらに基板(10)、ヒータ(12)をゲイト弁(4)、(3)を開として移動機構(19')、(19)を用いて第1の予備室(1)内に移設する。さらにゲイト弁(4)を開、ゲイト弁(5)を開としてクライオポンプ(6)により第1の予備室を $10^{-8} \sim 10^{-9}$ torrに保ち、いわゆる基板を大気に触れさせることなく光アニール、熱アニールにより電気伝導度の変化を調べた。光アニールは(20)よりハロゲン光(100mW/cm²)を照射し、また熱アニールはヒー

特開昭62-54422(4)

タ(12')に電気を供給して実施した。

第2図は合成石英基板(10)上に一对の電極(ここではクロムを使用)(24),(24')を形成し、この上面を覆って真性または実質的に真性のアモルファス半導体(22)を形成した。さらにプローブ(17),(17')を電極とコンタクトせしめ、光(20)を下側より照射した。その光伝導度及び暗伝導度を第1図に示す第1の予備室にてIN SITU、即ち被膜形成後雰囲気を真空中より変えることなく一对の電極(24),(24')にプローブ(17),(17')をたてて接触法で測定した。

第3図は従来より公知の装置において、アモルファスシリコン被膜を作り、この後、大気中にて電気伝導度を測定・評価したものである。

そして、基板としての石英ガラス上に非晶結晶シリコン半導体層を0.6 μの厚さに形成した場合の光照射(AM1)(100mW/cm²)での光伝導度(28)、暗伝導度(28')を示す。

即ち初期状態の光伝導度(28-1)、暗伝導度(28'-1)の測定の後、AM1(100mW/cm²)の光を2時間照

使用)を求め、これにハロゲンランプ(100mW/cm²)を2時間照射すると、電気伝導度は(29-2),(29'-2)へと光伝導度が $3.5 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ 、暗伝導度が $6 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ に低下した。この試料に対しその後150 ℃ 3時間の加熱処理を行った。すると、従来は第3図(28-3),(28'-3)に示す如く初期状態の値にまで電気伝導度が回復すべきであるが、本発明のUHV下でのIN SITU測定方法においては、第4図(29-3),(29'-3)に示される如く、さらに減少する。再びハロゲンランプで2時間照射し(29-4),(29'-4)を得、また150 ℃、3時間の熱アーニールで(29-5),(29'-5)を得る。またハロゲンランプアーニールにて(29-6),(29'-6)を得る。また熱アーニールにして(29-7),(29'-7)を得る。これら熱照射、熱アーニールを繰り返しても、その光伝導度(29)及び暗伝導度(29')は一定となって第3図とはまったく異なる特性となった。

即ち、真空中のIN SITU測定ではいわゆる第3図に示すごときステプラ・ロンスキ効果はまったく観察されず、SEL効果が観察された。

射し、その後の光伝導度(28-2)及び暗伝導度(28'-2)を測定・評価した。更にこの試料を150 ℃、2時間の熱アーニールを行い、再び同様に光伝導度(28-3)、暗伝導度(28'-3)を測定した。これを繰り返した後、光照射により電気伝導度が減少し、また熱アーニールにより回復するという可逆特性が第3図に示すごとく観察された。この反復性をいわゆるステプラ・ロンスキ効果という。

第4図は本発明になるもので、第1図に示されたUHV装置により半導体被膜を形成し、その後反応室にて半導体中に弗素の添加工程を経ず、この反応室を真空引きしさらに第1の予備室(1)にまでこのヒータ(12')に保持された半導体(22)が形成された基板(10')を大気に触れさせることなく超高真空中において光照射(20)熱アーニールの有無による電気伝導度の変化(29),(29')をIN SITU測定をしたものである。

即ち、温度25 ℃、真空度 $4 \times 10^{-8} \text{ torr}$ の測定で初期の $1.5 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の暗伝導度(29'-1), $9 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ の光伝導度(29-1)(ハロゲンランプを

第5図は本発明方法により作られた特性である。

即ち第1図の装置において半導体被膜を形成した後、反応室内に高純度の弗素ガスを導入した。するとこの弗素は半導体表面および半導体中に含浸しこの半導体中のSi-H結合を



としてSiF結合に置換し得る。そしてこのSiF結合はこの後大気中にこの半導体が放置されても酸素と置換することが電気陰性度において不可能である。本発明方法で形成された半導体はIN SITUの真空中の光照射・熱アーニールのサイクルを第4図と同様に同時に実施した。しかし、第5図に示す如く殆ど変化がなかった。

即ち、初期状態の $9.5 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の光伝導度(30-1), $1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の暗伝導度(30'-1)に対し光照射(2時間)(30-2),(30'-2),(30-4),(30'-4),(30-6),(30'-6)を得る。さらに150 ℃アーニール3時間において(30-3),(30'-3),(30-5),(30'-5)を得る。そしてこの電気伝導度は若干の変化を有するが、殆ど変化がなく、この光照射、熱アーニール

により再結合中心が新たにほとんど生じていないことがわかる。

以上の実験の結果よりいえることは、ステプラーロンスキ効果は半導体を形成した後、大気中にこの半導体を放置し、酸素を半導体と吸着または反応させた試料の大気中での光アニールおよび熱アニール処理においてのみ観察される現象であることが判明した。そして本発明人の発見したSEL (State excitation by Light) 効果は光アニール及び熱アニールを半導体被膜を形成した後この半導体被膜を大気にふれさせることなく超高真空下で電気特性評価を行うことにより観察される。

さらに本発明人の示す半導体被膜を形成した後、この半導体に対し弗素をこの半導体を大気に触れさせることなく添加することにより、表面またはボイド等により生じている半導体内部にみかけ上存在する内部表面の水素を弗素に置換させ安定化することによりアモルファス半導体特有の準安定状態を呈するSEL効果の発生を防ぐことができる。

第5図において半導体を形成した後、酸素の含

有しないまたは十分含有しない弗素中に含浸させるのではなくこの弗素に加えて気体純度99.99%以上であるアルゴン、クリプトン、キセノン、ヘリュームを希釈して添加することは何等差支えない。

さらに本発明は半導体を形成してしまった後、この半導体を超高純度の不活性気体中で大気圧とする。さらに、この半導体を異なる真空容器に移し、再び超高真空下に保持し加熱（被膜形成温度またはその付近以上の温度）し、脱ガス化を図り、ここに弗素を半導体を機械的な損傷応力を与えることなく添加してこの半導体の表面または内部表面のSi-HまたはSi-O結合を弗素により置換することも有効である。しかしこの工程により作られた半導体装置の電気伝導度の変化は第5図の結果より若干劣化が大きいと推定される。

さらに本発明方法においてこの弗素との混合気体を紫外光にて活性にし、活性弗素雰囲気中に基板を保持し、大気圧とともにこれら100～500℃で代表的には250～300℃にて熱処理を施し、活性弗素元素を半導体内部にまで拡散し不対結合

手と中和させることができる。

この試料に対し、その後大気中で光アニール熱アニールのサイクルを第5図に示す如くに加えても、その変化は第5図に示した特性と概略一致し、光劣化の程度を従来の第3図に示す程度よりよりはるかに減少させ得ることが判明した。

なお以上の本発明方法は、半導体被膜を形成する際、弗素を含む雰囲気で被膜形成をし、この被膜形成と同時に弗素を添加する従来より公知の方法（例えばUSP4226898 S.R. オブチンスキー）とは根本よりその技術思想が異なる。即ち、本発明は形成された後の半導体表面または内部表面のSi-H, Si-Oの結合をSi-Fの結合と置換して安定化することを目的とし、この弗素の添加、結合により半導体膜には何等の機械的損傷を誘発しない。そして被膜形成の際に起り得る残留応力の発生、ボイドの発生、PI, NI, PN接合の接合部の損傷を起こし得る可能性はまったくない。

さらに本発明は、被膜形成の際、結合エネルギーがきわめて大きい弗素を半導体中に残存させるの

ではなく、逆に結合エネルギーが大きいことを利用して被膜形成を行った後この半導体を弗素雰囲気に保持して弗素に一部のSi-H等を置換するものである。

本発明において形成される被膜は水素が添加されたアモルファスシリコン半導体を主として示した。しかし弗素化アモルファスシリコン、水素または／および弗素が添加された $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ (0<x<1), $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ (0<x<1), $\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$ (0<x<1)その他の半導体を用いてもよいことはいうまでもない。

本発明において、弗素化合物は弗素(F₂)の添加により試みた。しかしこの化合物は紫外光の照射等により他の化合物（例えばCH₂F₂, CF₄, GeF₄, SiF₄等）に活性弗素を取り出し、この活性弗素により半導体中に弗素を添加してもよい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の半導体装置作製用のプラズマ気相反応炉の概要を示す。

第2図は電気伝導度の測定用系の縦断面図を示す。

第3図は従来より知られた真性半導体の電気特性を示す。

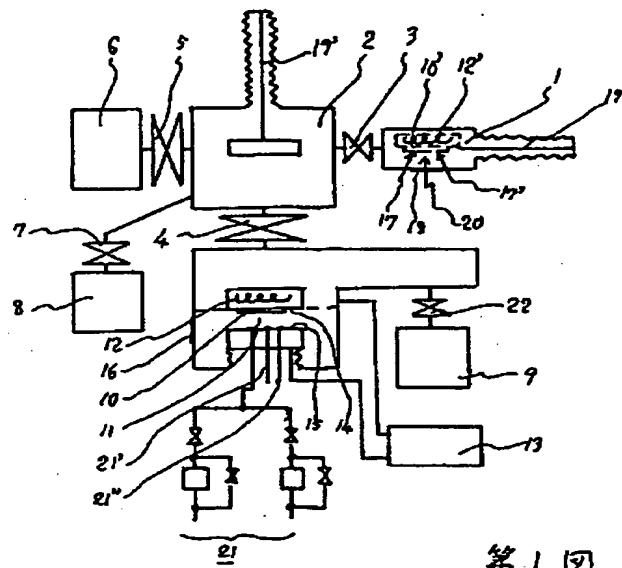
第4図は本発明を実施するための真性半導体の電気特性を示す。

第5図は本発明方法により作られた真性半導体の電気特性を示す。

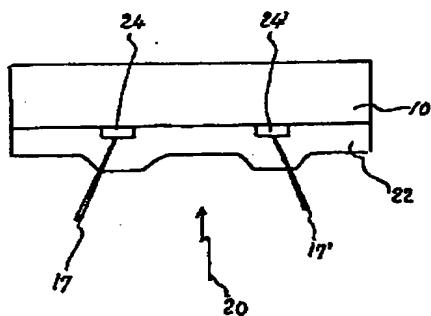
特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

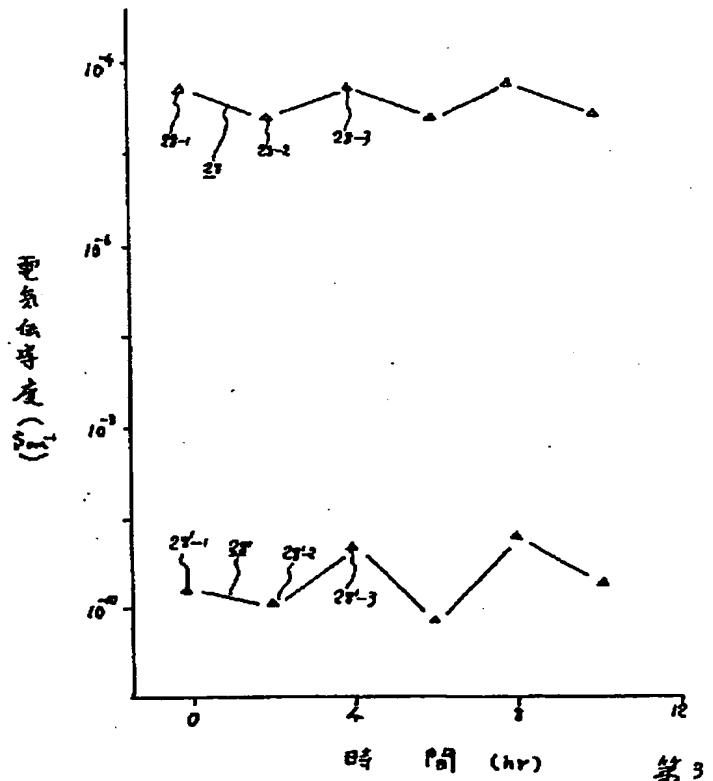
代表者 山崎弁



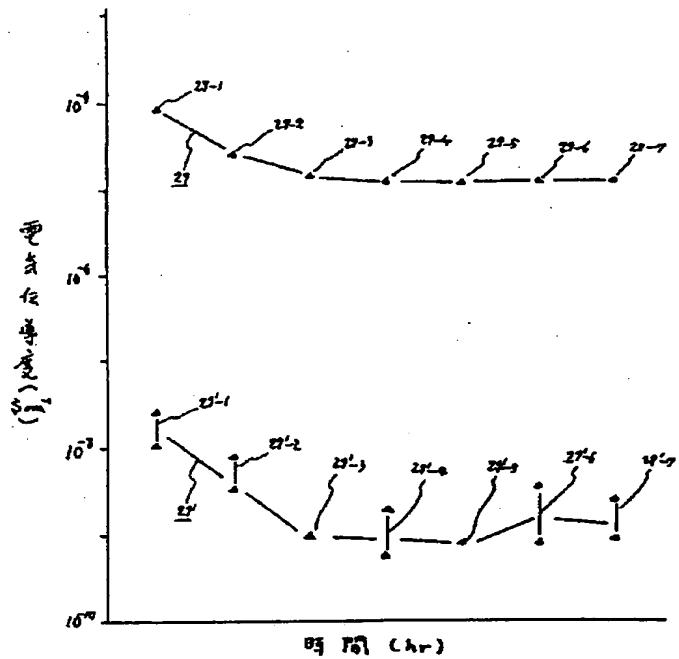
第1図



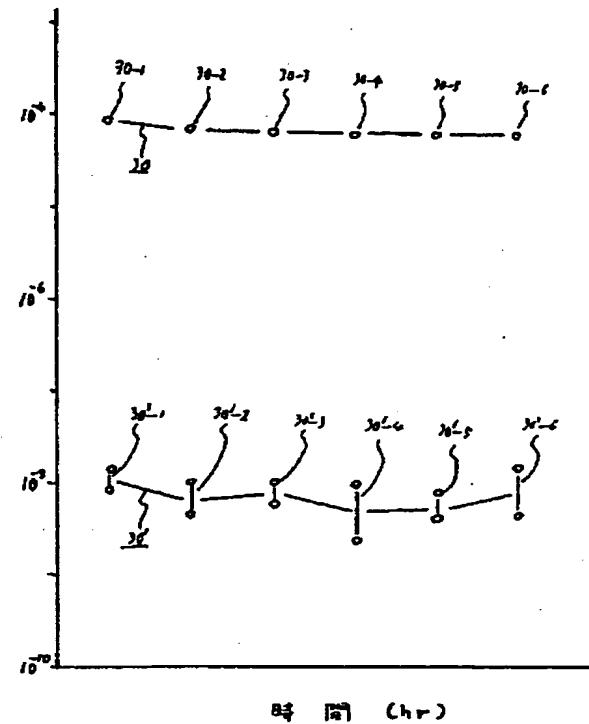
第2図



第3図



第4回



第5回